



11610-16

Patent

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Marc Bednarz, et al.
Serial No: 10/506,386
Filed: September 2, 2004
For: METHOD FOR INERTING THE ANODES OF FUEL CELLS
Examiner: Eugenia Wang
Art Unit: 1745

Mail Stop: Appeal Brief-Patents
Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

BRIEF ON APPEAL

S I R:

This appeal is taken from the Final Action mailed May
20, 2008.

11/25/2008 EFLORES 00000002 062143 10506386
01 FC:1402 540.00 DA

Real Party in Interest

The real party in interest in the above-identified application is:

MTU CFC Solutions GmbH
Ludwig-Bölkow-Allee
Geb. 6.1
85521 Ottobrunn
Germany

Related Appeals and Interferences

There are no related appeals or interferences of which Applicants are aware regarding the above-identified application.

Status of Claims

Claims 1-9 have been canceled and claims 10-16 are pending in the application. Claims 14-16 have been withdrawn as drawn to a non-elected invention. Claims 10-13 are subject to the present appeal. Claims 10-13 stand rejected under 35 U.S.C. 102(b) over U.S. Patent No. 3,544,374 to D'Alessandro, et al.

Status of Amendments After Final Rejection

A response was filed subsequent to the final rejection, however, no amendments were made to the claims.

Summary of the Claimed Subject Matter

The claimed invention will now be summarized with reference to the drawings being made by way of reference numerals.

The claimed invention recites a method for inerting anodes of fuel cells 2 of a molten carbonate fuel cell system 1 (see page 1, lines 6; page 2, lines 17-18; page 3, lines 7-8 and page 5, lines 10-11 of the specification of the present application). The method includes supplying water vapor to the anodes of the fuel cells 2 during standby operation of the fuel cell in which no fuel gas is supplied to an anode half-cell of the fuel cell (see page 3, lines 8-9 and page 7, lines 4-7). The method also includes applying an external voltage to the fuel cells 2 to produce a reducing atmosphere at the anodes by electrolysis (see page 2, lines 9-10; page 7, lines 5-6 and 13-17).

Grounds of Rejection to be Reviewed on Appeal

The following ground is presented for review:

Whether claims 10-13 are anticipated under 35 U.S.C. 102(b) by D'Alessandro, et al.

Argument

The Rejection of Claims 10-13 under 35 U.S.C. 102(b):

In rejecting claims 10-13 the Examiner stated the following in the final rejection:

"As to claim 10, D'Alessandro et al teaches a method to prevent corrosion of hydrogen permeable membranes in anodes (col. 2, lines 27-31). The method comprises applying a direct current potential between the cathode and anode of the fuel cell, thus reducing it with respect to the cathode (col. 2, lines 45-51). Furthermore, corrosion prevention is achieved by removing hydrogen from the membrane, where hydrogen removal can be achieved by flushing the membrane with an inert gas, including nitrogen, carbon dioxide, flue gas, argon, and steam (col. 2, lines 51-70). In addition, it is said that steam is used to purge all of the hydrogen from the vicinity of the membrane (col. 2, lines 70-72; col. 3, lines 1-7). It is noted that although molten sodium hydroxide is embodied for the electrolyte, it is also recognized that that molten alkali metal hydroxides and molten carbonates can be used with such an invention, thus teaching the use of molten carbonate fuel cells (col. 3, lines 59-60; col. 5, lines 27-41). Flushing the anode membrane and applying the direct current would inherently yield the anodes inert, since the applies the same process as claim 10 of the instant application.

The fact that a certain result or characteristic may occur or be present in the prior art is not sufficient to

establish the inherency of that result of characteristic. In re Rijckaert, 9 F.3d 1531, 1534, 28 USPQ2d 1955, 1957 (Fed. Cir. 1993).

'In relying upon the theory of inherency, the examiner must provide a basis in fact and/or technical reasoning to reasonably support the determination that the allegedly inherent characteristic necessarily flows from the teachings of the applied prior art.' Ex parte Levy, 17 USPQ2d 1461, 1464 (Bd. Pat. App. & Inter. 1990)

In the case of instant application the basis for expectation of inherency is that D'Alessandro et al.'s method uses steps employed by the instant application. Therefore, the resulting state of the anodes would be in the same state (inert) after the application of the same method.

The Examiner requires applicant to provide that that the prior art products do not necessarily or inherently possess the characteristics of his [or her] claimed product.

Whether the rejection is based on inherency' under 35 U.S.C. 102, on prima facie obviousness' under 35 U.S.C. 103, jointly or alternatively, the burden of proof is the same...[footnote omitted]." The burden of proof is similar to that required with respect to product-by-process claims.

In re Fitzgerald, 619 F.2d 67, 70, 205 USPQ 594, 596 (CCPA 1980) (quoting In re Best, 562 F.2d 1252, 1255, 195 USPQ 430, 433-34 (CCPA 1977)).

In standby operation, in operating states in which no fuel gas is supplied to the anode half-cell, it is necessary to prevent damage of the anode material by oxidation. This is accomplished in the present invention by applying an external voltage and supplying the anode half-cell with water vapor which reacts with the carbon dioxide that is present to form hydrogen and carbonate ions. The carbon dioxide that is required enters the anode half-cell from the cathode half-cell via the electrolyte. At the same time, the carbonate ions with a double negative charge that are formed in the anode half-cell diffuse in the

cathode half-cell. The migration of the carbon dioxide and the carbonate ions is driven by diffusion and is thus based on concentration differences of the gasses present in the anode half-cell and cathode half-cell. Thus, the reaction that occurs in the anode half-cell in standby operation is just the opposite of the reaction that occurs in standard operation. The absolute requirement for the above-described reaction to start to occur is the application of an external voltage, so that a current flows, specifically, in the opposite direction of current flow from normal operation (electrolysis).

The patent to D'Alessandro, et al. discloses a fuel cell with D.C. potential means and a method of operating same. The method of D'Alessandro, et al. protects a membrane used for the anodes of the fuel cell from the corrosive effects of the electrolytes, when no hydrogen is provided to the anode. During normal operation, the hydrogen prevents the corrosion. In order to prevent the corrosion in the instance when hydrogen supplied to the anode stops, a uniform voltage is supplied between the anode and the cathode so that the membrane is held a negative to the cathode. Furthermore, during turning on and turning off of the cell, the membrane should also be held in a hydrogen free environment. To remove the

hydrogen, the anode and the membrane are rinsed with an inert gas, for example steam.

Contrary to the presently claimed invention, in D'Alessandro, et al. during the times of turning on and turning off there is no hydrogen produced. Additionally, the voltage applied between the anode and the cathode does not induce electrolysis.

The Examiner takes the position that electrolysis takes place when a DC current is provided. Applicant submits that the Examiner's interpretation of D'Alessandro, et al. is incorrect. In D'Alessandro, et al., there is no electrolysis taking place.

It is true that D'Alessandro, et al. apply a voltage to protect a membrane on the anode. This does not, however, automatically or inherently mean that electrolysis is present. Electrolysis only takes place if a certain minimum voltage is applied, which is known as a decomposition voltage. Only when this decomposition voltage is applied is the binding force of the molecules broken and a current flow occurs.

That no electrolysis takes place is also evident in

D'Alessandro, et al. in that the anode is flushed only with inert gasses (see column 2, beginning with line 64 of D'Alessandro, et al.). D'Alessandro, et al. specifically mention steam as a suitable gas. If, however, electrolysis were present, a non-inert gas would be present in the vicinity of the anode. This, however, is directly the opposite of what is intended by D'Alessandro, et al.

For reference purposes, enclosed herewith are two pages printed from the website Wikipedia dealing with electrolysis. The pages are from the German language version of Wikipedia. On the second page, applicant has highlighted a passage, and has provided a verified translation of this passage which reads "the minimum voltage that must be applied for electrolysis is known as the decomposition voltage (U_z or E_z). This voltage or a higher voltage must be applied for electrolysis to proceed at all." Additionally, pages 6-11 of the text book Elektrochemie I are enclosed. A highlighted portion of the text is accompanied by a verified translation. This passage also discusses the decomposition voltage which must be exceeded in order to have electrolysis. Also enclosed is German reference DE 19622693 as technological background. In column 1, lines 1-17, the reference states that with shutting down of the electrolysis plants, a

protective potential is applied. However, the voltage is held sufficiently low so that no electrolysis takes place. Thus it is possible to apply a voltage as in D'Alessandro, et al. without causing electrolysis to take place. Since D'Alessandro, et al. do not mention applying a voltage to induce electrolysis they cannot disclose electrolysis simply because a voltage is applied.

Applicant submits that the Examiner is misinterpreting the teachings of D'Alessandro, et al. Although D'Alessandro, et al. apply a voltage to protect the membrane on the anode, it is not inherent that electrolysis is present. D'Alessandro, et al. do not disclose applying an external voltage to the fuel cells to produce a reducing atmosphere at the anodes by electrolysis. There is no disclosure of applying a voltage to induce electrolysis, as in the present invention. The Examiner's assertion that electrolysis would be inherent in D'Alessandro, et al. is misplaced.

D'Alessandro, et al. do not disclose the method step of applying an external voltage to the fuel cells to produce a reducing atmosphere at the anodes by electrolysis. Applicant submits that no electrolysis takes place in D'Alessandro, et al. because the anode is flushed

with only inert gasses. If electrolysis were present a non-inert gas would be present in the vicinity of the anode. As has previously been pointed out, this is directly the opposite of what is intended by D'Alessandro, et al.

Furthermore, based on the case law cited by the Examiner, "the fact that a certain result or characteristic may occur or be present in the prior art is not sufficient to establish the inherency of that result or characteristic. *In re Rijckaert*, 9 F.3d 1531, 1534, 28 USPQ2d 1955, 1957 (Fed.Cir. 1993)." The Examiner correctly goes on to cite *Ex parte Levy*, 17 USPQ2d 1461, 1464 (Bd. Pat. App. & Inter. 1990) for the holding that "the Examiner must prove a basis in fact and/or technical reasoning to reasonably support the determination that the allegedly inherent characteristic necessarily flows from the teaching of the applied prior art." To do this, the Examiner has merely stated that "the basis for expectation of inherency is that D'Alessandro et al.'s method uses steps employed by the instant application." Applicant submits that this on its face does not meet the requirements of *Ex parte Levy*. The Examiner has provided no basis in fact and/or technical reasoning to support her determination that the allegedly inherent characteristic necessarily flows from the

teachings of the applied prior art. There is nothing in the teachings of D'Alessandro, et al. which would suggest applying an external voltage to the fuel cells to induce electrolysis to produce a reducing atmosphere at the anodes. As has previously been pointed out, there is no discussion or disclosure by D'Alessandro, et al. of electrolysis taking place. There is no disclosure by D'Alessandro, et al. of imparting sufficient voltage to induce electrolysis. Thus, one skilled in the art would logically take away from the teachings of D'Alessandro, et al. that the voltage is smaller than the decomposition voltage necessary for electrolysis to take place. The voltage of D'Alessandro, et al. is disclosed to only serve as a protection potential.

Furthermore, in the Examiner's response to arguments section of the Office action of May 20, 2008, the Examiner makes a number of conclusiary statements rather than provide the "basis and fact and/or technical reasoning" which is required to support the rejection based on inherency. The Examiner states that "The fact that D'Alessandro, et al. does teach of flushing with inert gases, it does not negate the fact that steam is taught to be used, wherein steam (water vapor) electrolyzes upon the application of a current." The Examiner states that no

proof has been provided, that the process used by D'Alessandro, et al. would not inert via electrolysis of the steam. Applicant asserts that D'Alessandro, et al. specifically mentions steam as a suitable inert gas (See column 2, beginning with line 64). As has been previously pointed out, in order for electrolysis to take place a non-inert gas would be present, which is directly the opposite of what D'Alessandro, et al. intend. Therefore, applicant submits that the position taken by the Examiner on inherency is totally contrary to the teachings and disclosure of D'Alessandro, et al. and there is no basis in fact and/or technical reasoning that has been provided to reasonably support a determination that the allegedly inherent characteristic necessarily flows from the teachings of D'Alessandro, et al.


Thus, it is submitted that D'Alessandro, et al. do not disclose the claimed invention.

Conclusion

Accordingly, in view of the above considerations, it is applicants position that the Examiner's rejections of claims 10-13 under 35 U.S.C. 102 (b) is in error and should be withdrawn.

The amount of \$540 to cover the fee for filing an appeal brief as well as any additional fees or charges required at this time in connection with this application should be charged to Patent and Trademark Deposit Account No.: 06-2143

Respectfully submitted,

By 
 Klaus P. Stoffel
 Reg. No. 31,668
 Wolff & Samson PC
 One Boland Drive
 West Orange, New Jersey 07052
 (973) 530-2085

Dated: November 20, 2008

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Mail Stop Appeal Brief-Patents, Commissioner for Patents, PO Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450, on November 20, 2008.

By: 
 Klaus P. Stoffel

Date: November 19, 2008

Claims Appendix

10. A method for inerting anodes of fuel cells of a molten carbonate fuel cell system, comprising steps of:

supplying water vapor to the anodes of the fuel cells during standby operation of the fuel cell in which no fuel gas is supplied to an anode half-cell of the fuel cell; and

applying an external voltage to the fuel cells to produce a reducing atmosphere at the anodes by electrolysis.

11. The method according the claim 10, and further comprising the step of supplying CO₂ to the anodes through a fuel gas inlet in addition to the water vapor.

12. The method in accordance with claim 11, including initially supplying mainly CO₂ for effecting immediate inerting of the anodes, and then reducing an amount of CO₂ that is supplied with increasing supply of water vapor.

13. The method in accordance with claim 10, and further comprising the step of initially supplying mainly CO₂ for effecting immediate inerting of the anodes and subsequently reducing an amount of CO₂ being supplied with increasing supply of water vapor.

Evidence Appendix

Exhibit A Translation Certification of Frank C. Farnham Company, Inc. for the except from Wikipedia on Elektrolyse, along with the German Wikipedia encyclopedia on the Internet.

Exhibit B Translation Certification of Frank C. Farnham Company, Inc. for the English Translation of the Article: Hamann C.H. and W. Vielstich: Electrochemistry I. Conductivity, Potentials, and Phase Boundaries. (Elektrochemie I. Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen.) 2nd Edition, 1985, Section 1.3, p. 8 (selected excerpt), along with the German article

Exhibit C DE 19622693 and Translation Certificate of Frank C. Farnham Company, Inc. for lines 1-17 of Column 1 of DE 19622693.

Related Proceedings Appendix

None.

TRANSLATION CERTIFICATION

This is a complete and accurate translation by us, to the best of our knowledge and ability, from German into English of the following excerpt from Wikipedia -- the multilingual free-content encyclopedia on the Internet.

Elektrolyse

*
* *
*

Die Spannung, die zur Elektrolyse mindestens angelegt werden muss, wird als Zersetzungsspannung (U_z oder E_z) bezeichnet. Diese oder eine höhere Spannung muss angelegt werden, damit die Elektrolyse überhaupt abläuft.

FRANK C. FARNHAM COMPANY, INC.

By: Frank C. Farnham

Name: Frank C. Farnham

Its: General Manager

Dated: December 28, 2007

TRANSLATION (11610-16(1)):

Excerpt from Wikipedia, the multilingual free-content encyclopedia on the Internet, under the heading "Elektrolyse"

The minimum voltage that must be applied for electrolysis is known as the decomposition voltage (U_z or E_z). This voltage or a higher voltage must be applied for electrolysis to proceed at all.

Elektrolyse

aus Wikipedia, der freien Enzyklopädie

Unter **Elektrolyse** (griech. „*mittels Elektrizität trennen*“) versteht man die Aufspaltung einer chemischen Verbindung unter Einwirkung des elektrischen Stroms.

Auch die elektrolytische Auflösung von Metallen in oder die Abscheidung aus einem wässrigen Medium zur Reinigung oder Schichterzeugung wird oft als Elektrolyse bezeichnet. Hierunter fallen die katalytische Metallabscheidung, die elektrolytische Raffination z. B. von Kupfer und im Prinzip auch das Laden eines Akkumulators.

Die Elektrolyse ist die **Umkehrung** der Vorgänge in einer Batterie, der Entladung eines Akkumulators oder des Betriebs einer Brennstoffzelle. Bei der Elektrolyse wird somit elektrische in chemische Energie umgewandelt. Besonders im Falle der Wasserzerlegung in Wasserstoff und Sauerstoff ist das auch das Ziel der Elektrolyse.

Inhaltsverzeichnis

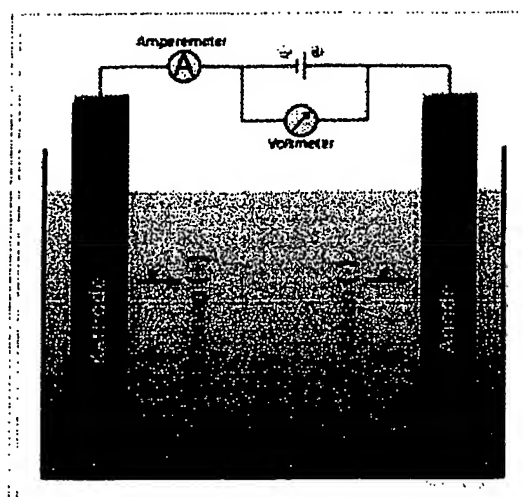
- 1 Prinzip
 - 1.1 Elektroden
 - 1.2 Überspannung
 - 1.3 Zellwiderstand
 - 1.4 Elektrolyse von Wasser
- 2 Zur Geschichte
- 3 Versuchsaufbau zur Elektrolyse im wässrigen Medium
- 4 Anwendungen
 - 4.1 Stoffgewinnung
 - 4.2 Galvanik
 - 4.3 Elektrolytische Raffination
 - 4.4 Wasserzerlegung
 - 4.5 Kolbe-Elektrolyse
- 5 Weitere Arten
- 6 Wirtschaftliches
- 7 Ausblick
- 8 Einzelnachweise
- 9 Literatur
- 10 Weblinks

Prinzip

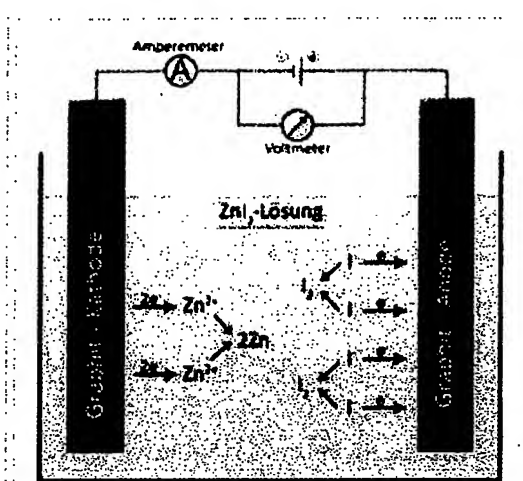
Durch zwei Elektroden wird ein elektrischer Gleichstrom in eine leitfähige Flüssigkeit geleitet. An den Elektroden entstehen durch die Elektrolyse Reaktionsprodukte aus den im Elektrolyten enthaltenen Stoffen.

Die Spannungsquelle bewirkt einen Elektronenmangel in der mit dem Pluspol (Anode) verbundenen Elektrode und einen Elektronenüberschuss in der anderen, mit dem Minuspol (Kathode) verbundenen Elektrode. Die Lösung zwischen der Kathode und Anode enthält als Elektrolyte positiv oder negativ geladene Ionen. Die positiv geladenen Kationen wandern durch das Anlegen einer Spannung zur negativ geladenen Kathode. An der Kathode nehmen sie ein oder mehrere Elektronen

auf und werden dadurch reduziert. An der Anode läuft der entgegengesetzte Prozess ab. Dort geben die negativ geladenen Anionen Elektronen ab, werden also oxidiert. Die Menge der an der Anode übertragenen Elektronen ist gleich der an der Kathode übertragenen.



Elektrolyse (Allgemein)



Beispiel einer Elektrolyse mit einer Zinkiodid-Lösung (Elektrodenmaterial beliebig)

Die Spannung, die zur Elektrolyse mindestens angelegt werden muss, wird als Zersetzungsspannung (U_z oder E_z) bezeichnet. Diese oder eine höhere Spannung muss angelegt werden, damit die Elektrolyse überhaupt abläuft. Für jeden Stoff, für jede Umwandlung von Ionen zu zwei oder mehratomigen Molekülen kann die Zersetzungsspannung, das Abscheidopotential anhand des Redoxpotentials ermittelt werden. Aus dem Redoxpotential erhält man noch weitere Hinweise, wie zur elektrolytischen Zersetzung von Metallelektroden in Säure oder zur Verminderung von Zersetzungsspannung durch Abänderung des pH-Wertes. So lässt sich durch das Redoxpotential berechnen, dass die anodische Sauerstoffbildung bei der Wasserelektrolyse von Wasser in basischer Lösung (Zersetzungsspannung: 0,401 V) unter geringerer Spannung abläuft als in saurer (Zersetzungsspannung: 1,23 V) oder neutraler (Zersetzungsspannung: 0,815 V) Lösung, an der Kathode hingegen bildet sich Wasserstoff leichter unter sauren Bedingungen als unter neutralen oder basischen Bedingungen.

Sind in einer Elektrolytlösung mehrere reduzierbare Kationen vorhanden, so werden zunächst die Kationen reduziert, die in der Redoxreihe (Spannungsreihe) ein positiveres (schwächer negatives) Potential haben. Bei der Elektrolyse einer wässrigen Kochsalzlösung bildet sich an der Kathode normalerweise Wasserstoff und nicht Natrium. Auch beim Vorliegen von mehreren Anionenarten, die oxidiert werden können, kommen zunächst diejenigen zum Zuge, die in der Redoxreihe möglichst nahe am Spannungsnullpunkt liegen, also ein schwächeres positives Redoxpotential besitzen. Normalerweise entsteht bei der Elektrolyse von wässriger NaCl an der Anode daher Sauerstoff und nicht Chlor.

Nach Überschreiten der Zersetzungsspannung wächst mit Spannungszunahme proportional auch die Stromstärke. Nach Faraday ist die Gewichtsmenge eines elektrolytisch gebildeten Stoffs proportional zu der geflossenen Strommenge (Stromstärke multipliziert mit der Zeit, s. Faradaysche Gesetze). Für die Bildung von 1 g Wasserstoff (ca. 11,2 Liter, bei der Bildung eines Wasserstoffmoleküls werden zwei Elektronen benötigt) aus wässriger Lösung wird eine Strommenge von 96485 C ($1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$) benötigt. Bei einer Stromstärke von 1 A dauert die Bildung von 11,2 Litern Wasserstoff also 26 Stunden und 48 Minuten.

Neben dem Redoxpotential ist noch die Überspannung (das Überpotential) von Bedeutung. Auf Grund von kinetischen Hemmungen an Elektroden benötigt man häufig eine deutlich höhere Spannung als sich dies aus der Berechnung der Redoxpotentiale errechnet. Die Überspannungseffekte können - je nach Materialbeschaffenheit der Elektroden - auch die

TRANSLATION CERTIFICATION

This is a complete and accurate translation by us, to the best of our knowledge and ability, from German into English of a selected excerpt from:

Hamann C. H. and W. Vielstich: *Electrochemistry I. Conductivity, Potentials, and Phase Boundaries. (Elektrochemie I. Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen.)* 2nd Edition, 1985, Section 1.3, p. 8 (selected excerpt).

FRANK C. FARNHAM COMPANY, INC.

By: Frank C. Farnham

Name: Frank C. Farnham

Its: General Manager

Dated: December 28, 2007

TRANSLATION (11610-16(2)):

Hamann C. H. and W. Vielstich: *Electrochemistry I. Conductivity, Potentials, and Phase Boundaries. (Elektrochemie I. Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen.)* 2nd Edition, 1985, Section 1.3, p. 8 (selected excerpt).

*
* *

The electrochemical decomposition of a substance by passing a current through it is called *electrolysis* (transformation of electrical energy to chemical energy).

To achieve a definite increase in the current through the electrolytic cell, the voltage between the electrodes, the so-called *terminal voltage* E_{KL} must exceed a specific amount, the so-called *decomposition voltage* E_Z^{*1} . The decomposition voltage for aqueous HCl with a concentration of 1.2 moles/L is 1.37 V at 25°C (Figure 1-3); decomposition voltages for other electrolyses are of a similar order of magnitude (1 to 4 V).

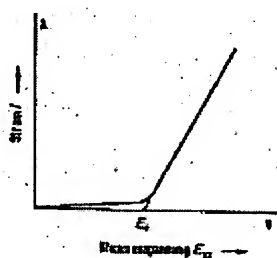
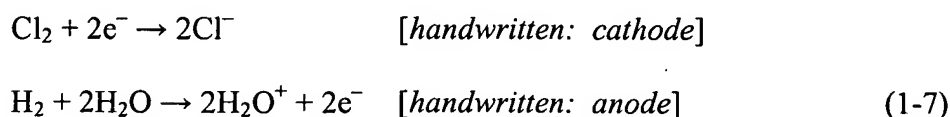
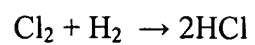


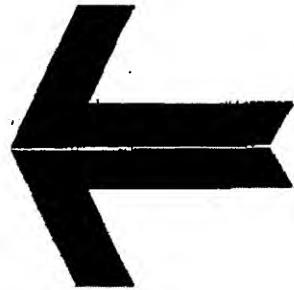
Figure 1-3. Electrolytic current i as a function of the terminal voltage E_{KL} . E_Z decomposition voltage. KEY: Strom i = current i (A); Klemmenspannung E_{KL} = terminal voltage E_{KL} (V)

According to the law of mass action ($K = k_f/k_b$; where K is the reaction equilibrium constant, and k_f and k_b are rate constants of the forward and reverse reactions), the reverse reactions to Equation (1-6) should also be possible at the electrodes of Figure 1-2:





^{*}Substantiation and thermodynamic treatment of this phenomenon are given in Section 4.1, but see Section 4.9 as well.



⌞ 41 Hamann/Vielstich

Elektrochemie I

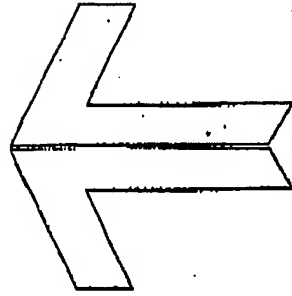
Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen

⌞ 42 Hamann/Vielstich

Elektrochemie II

Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie

C.H. Hamann · W. Vielstich



Elektrochemie I

Leitfähigkeit, Potentiale,
Phasengrenzen

2., überarbeitete Auflage

taschentext 41

Verlag Chemie

Prof. Dr. Carl H. Hamann
Institut für Physikalische und Technische
Chemie der Universität Oldenburg
Carl von Ossietzky Straße
D-2900 Oldenburg

Prof. Dr. Wolf Vielstich
Institut für Physikalische Chemie
Universität Bonn
Wegelerstraße 12
D-5300 Bonn

1. Auflage 1975
- 2., überarbeitete Auflage 1985

Verlagsredaktion: Dr. Hans F. Ebel

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Hamann, Carl H.:
Elektrochemie / C. H. Hamann; W. Vielstich. –
Weinheim: Deerfield Beach, Florida; Basel:
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim: Physik-Verlag
Teilw. VCH Verlagsgesellschaft mit d. Erscheinungsort Weinheim
NE: Vielstich, Wolf.
1. Elektrolytische Leitfähigkeit, Potentiale,
Phasengrenzen. – 2., überarb. Aufl. – 1985. –
(Taschenrechner)
ISBN 3-527-21108-4 (VCH Verlagsgesellschaft)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1985

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photokopied, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers.

Druck: Betz-druck, D-6100 Darmstadt
Unschlagenthaltung: Weisbrod Verlag, D-6943 Hickenau
Printed in the Federal Republic of Germany

Vorwort zur 2. Auflage

Nachdem 1981 der zweite Teil unserer *Elektrochemie* mit dem Untertitel *Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie* erschienen ist (sein Inhaltsverzeichnis ist hier mit abgedruckt, s. S. 197), wird nunmehr – neun Jahre nach dem Erscheinen – eine Neuauflage des ersten Teils erforderlich.

Wir haben diese Gelegenheit benutzt, um einige Unstimmigkeiten im Text zu beseitigen. Weiter haben wir das Kapitel über die Elektrochemie nichtwässriger Systeme um je einen Abschnitt zu Elektrolytschmelzen und Festelektrolyten (ionenleitenden Membranen und Keramikwerkstoffen) erweitert. Wir tragen damit der wachsenden Bedeutung dieser Gebiete etwa bei elektrolytischen Produktionsverfahren oder bei der Entwicklung neuartiger Batteriesysteme Rechnung. Schließlich werden nunmehr im Text konsequent SI-Einheiten benutzt. Der Gebrauch der alten Einheiten Normalität und Molarität unterbleibt. Neue DIN-Vorschriften in Bezug auf Bezeichnungen sind berücksichtigt.

Herrn Prof. Dr. S. Ebel, Marburg, sowie Herrn Prof. Dr. W. Knoche, Bielefeld, danken wir für eine Reihe von wertvollen Hinweisen. Unser Dank gilt aber auch Herrn Dr. H. F. Ebel, Chefredaktor des Verlags Chemie, für die Betreuung unserer gemeinsamen Arbeit.

Oldenburg und Bonn,
im Juli 1984

C. H. Hamann
W. Vielstich

zwei Cl^- -Ionen), als Elektrodenmaterial dient ein inertes Metall, z. B. Platin.

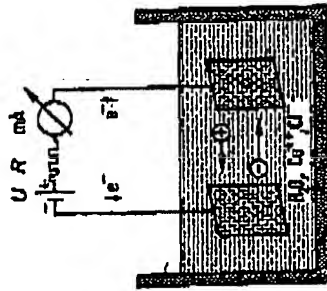
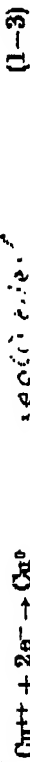
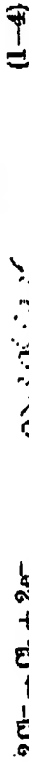


Abb. 1-2. Elektrochemische Zelle zur Elektrolyse einer wässrigen CuCl_2 -Lösung. - U Gleichspannung, R Widerstand, mA Strommesser.

Bei Stromfluß bewegen sich die negativ geladenen Chlorid-Ionen zur positiven Elektrode und die positiv geladenen Kupfer-Ionen zur negativen Elektrode. An der Phasengrenze Ionenleiter/Elektrodenleiter werden dann die an der negativen Elektrode ankommenden Kupfer-Ionen zu metallischem Kupfer entladen, wobei Elektronen von der Elektrode abgegeben werden:



An der positiven Elektrode hingegen geben die Chlorid-Ionen Elektronen an den Elektrodenleiter ab, es bildet sich nach

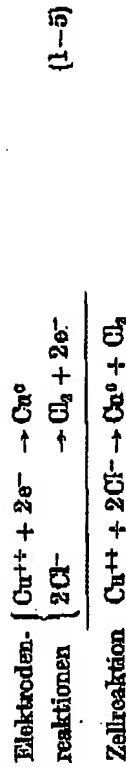


gasförmiges Chlor.

Man erkennt damit den grundlegenden Unterschied zwischen einem durch Ionenwanderung bewirkten Ladungstransport durch Elektrolytösungen und durch einen infolge Elektronenleitung bewirkten Stromfluß: die *Elektronenleitung* läßt den Leiter (z. B. Metalldrabt) unverändert zurück, im *Ionenleiter* hingegen kann der Stromfluß eine Veränderung bewirken^{*)}. Diese Veränderung besteht hier einmal in der Erzeugung von Konzentrationsdifferenzen (die Cu^{++} -Ionen wandern in Abb. 1-2 nach links, die Cl^- -Ionen nach rechts). Zum anderen ändert sich auch die Gesamtelektrolytkonzentration,

^{*)} Gegenbeispiel s. Bd. II, S. 253.

da Kupfer(II)-chlorid aus der Lösung entfernt wird: aus der Addition der beiden *Elektrodenreaktionen* Gl. (1-3) und (1-4) zur sog. Bruttoumsatzformel folgt^{*)}:



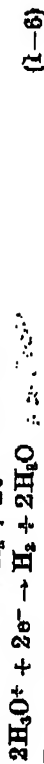
An dieser Stelle sei betont, daß ein — den vorstehenden Überlegungen zugrundeliegender — stationärer Gleichstrom durch einen Ionenleiter prinzipiell nur dann möglich ist, wenn an der Phasengrenze Elektronenleiter/Ionenleiter Elektrodenreaktionen ablaufen, in denen zwischen beiden Phasen elektrische Ladungen ausgetauscht werden. Ein stationärer Wechselstrom kann hingegen auch dann durch einen Ionenleiter fließen, wenn *keine* Elektrodenreaktionen ablaufen (Näheres s. Abschn. 2.1.2).

1.3. Elektrolysezelle — galvanisches Element. Zersetzungsspannung — elektromotorische Kraft

Ersetzt man in der elektrochemischen Zelle der Abb. 1-2 den Elektrolyt CuCl_2 durch den in wässriger Lösung zu Wasserstoff-Ionen (Protonen) H^+ und Chlorid-Ionen Cl^- dissoziierenden Chlorwasserstoff HCl , so wird bei Stromfluß an der positiven Elektrode wiederum Chlor abgeschieden. An der negativen Elektrode werden entsprechend (hydratisierte) Protonen^{**) H_3O^+ zu Wasserstoff entladen: HCl wird elektrochemisch in seine Bestandteile zerlegt.}

^{*)} Die an einer Elektrodenoberfläche ablaufenden Elektrodenreaktionen werden stets unter Einbeziehung der beteiligten Elektronen niedergeschrieben. Demgegenüber ist die Bruttoumsatzformel — auch Zellreaktion genannt — stets elektronenneutral.

^{**)} Freie Protonen existieren in wässrigen Lösungen nicht. Sie sind stets an eines H_2O -Molekül angelagert. Diese Tatsache wird durch die Schreibweise H_3O^+ ausgedrückt. Näheres hierzu in Abschn. 2.3.5.



Die elektrochemische Zerlegung einer Substanz durch Stromzufuhr heißt *Elektrolyse* (Umwandlung elektrischer in chemische Energie). Für einen deutlichen Anstieg des Stromes durch die Elektrolyse- zelle muß die Spannung zwischen den Elektroden, die sog. *Klemmen- spannung* E_K , einen bestimmten Betrag, die sog. *Zersetzungsspan- nung* E_Z , berschreiten^{*)}. Die Zersetzungsspannung beträgt für wäßrige HCl der Konzentration 1,2 mol/l 1,37 V bei 25°C (Abb. 1-3), sie liegt auch bei anderen Elektrolysen in dieser Größenord- nung (1 bis 4 V).

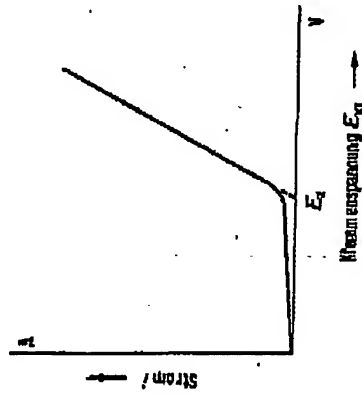
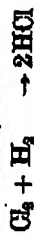
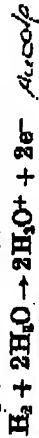
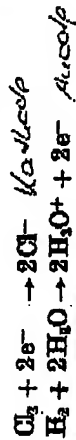


Abb. 1-3. Elektrolysestrom i als Funktion der Klemmenspannung E_K . E_Z Zersetzungsspannung.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ($K = k_f/k_b$; K : Reaktionsgleich- gewichtskonstante, k_f und k_b : Geschwindigkeitskonstanten der Hin- bzw. Rückreaktion) sollten an den Elektroden der Abb. 1-2 auch die zu Gl. (1-6) umgekehrten Reaktionen



möglich sein.

^{*)} Begründung und thermodynamische Behandlung dieser Erscheinung er- folgt in Abschn. 4.1., vgl. aber auch Abschn. 4.9.

Tatsächlich beobachtet man bei Beenden der Elektrolyse durch Unterbrechen des von der Batterie zur Zelle führenden Leiterkreises zwischen den Elektroden der Zelle eine Potentialdifferenz von etwa 1 V und bei leitender Verbindung der Elektroden nur über Wider- stand und Strommesser einen in den Leiterkreis abgegebenen Strom- fluß. Dieser Stromfluß wird verursacht durch den unter Elektrolyse- abgabe ablaufenden Verbrauch von Wasserstoff; die an die Elektrode abgegebenen Elektronen fließen durch den äußeren Leiterkreis zur Gegenelektrode, wo sie bei der Umsetzung des Chlors verbraucht werden. Der zu beobachtende Strom wird allerdings sehr schnell ver- siegen, da die geringen (bei der vorstehenden Elektrolyse) in der Elektrolyseung gelösten Gas mengen schnell verbraucht sind. Führt man den Elektroden ständig Wasserstoff und Chlor von uen zu (Abb. 1-4), so bleibt der Strom zeitlich konstant; der Zelle kann kontinuierlich elektrische Energie entnommen werden.

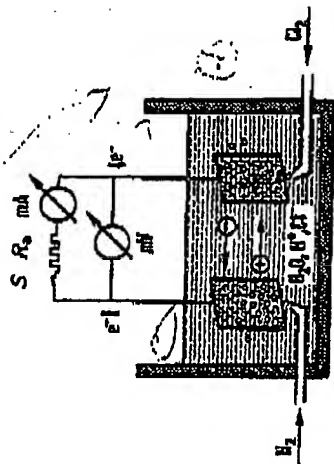


Abb. 1-4. Galvanisches H_2/Cl_2 -Element - mV Spannungsmesser, mA Strom- messer, R_2 Außenwiderstand, S Schalter.

Elektrochemische Zellen, an deren Elektroden Reaktionen freiwillig unter Stromlieferung ablaufen, werden als *galvanische Elemente* be- zeichnet (Direktumwandlung chemischer in elektrische Energie). Die hierbei ohne Stromfluß (hoher Widerstand des Spannungsmes- sers) an den Polen des galvanischen Elements beobachtete Klemmen- spannung bezeichnet man als *elektromotorische Kraft* E_0 (auch EMK). Unabhängig davon, ob man eine Elektrolyse oder ein galvanisches Element betrübt, wird diejenige Elektrode als *Kathode* bezeichnet, an welcher negative Ladung in die Elektrolyseung eintritt (etwa $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$), oder, was einem gleichsinnigen Transport elek-

trischer Ladung entspricht, positive Ladung die Lösung verläßt (etwa $\text{Cr}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$ oder $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$). In beiden Fällen gibt die Kathode an die abreagierende Spezies Elektronen ab, leitet also einen Reduktionsvorgang ein. Umgekehrtes Verhalten zeigt die Anode: hier verläßt negative Ladung die Lösung (etwa $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$) oder positive Ladung tritt in die Lösung ein ($2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$). Die Anode nimmt also von den abreagierenden Stoffen Elektronen auf, sie bewirkt eine Oxidation der umgesetzten Spezies.

Man mache sich anhand der gegebenen Reaktionsgleichungen klar, daß bei unserem Beispiel im Falle der Elektrolyse die wasserstoffentwickelnde Elektrode, im Falle des galvanischen Elements jedoch die chlorverbrauchende Elektrode Kathode ist.

Da bei der Elektrolyse von Lösungen die positiven Ionen stets zur Kathode wandern, werden positive Ionen als *Kationen* bezeichnet. Negative Ionen tragen dementsprechend die Bezeichnung *Anionen*. Die Lösungen im Kathodenraum bzw. Anodenraum einer elektrochemischen Zelle heißen Katholyt bzw. Anolyt.

Beim Stromfluß sinkt die Klemmenspannung eines galvanischen Elementes (Abb. 1-5); sie teilt sich auf in den Spannungsabfall am Innenwiderstand R_i des Elementes und am Außenwiderstand R_a :

$$E_0 = iR_i + iR_a$$

$$E_{\text{KI}} = E_0 - iR_i$$

(1-8)

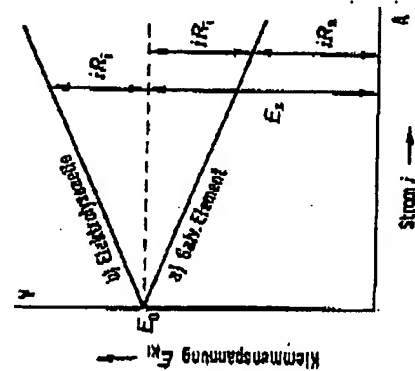


Abb. 1-5. Klemmenspannung E_{KI} gegen Strombelastung i (a) eines galvanischen Elements, (b) einer Elektrolysezelle. — E_0 Klemmenspannung ohne Belastung („Elektromotorische Kraft“ EMK), E_z Zersetzungsspannung, R_i Innenwiderstand des Elementes bzw. der Elektrolysezelle, R_a Außenwiderstand.

Wie eine einfache Rechnung zeigt, erhält man die maximale Leistung einer galvanischen Zelle bei $E_{\text{KI}} = \frac{1}{2} E_0$.

Im Falle des erzwungenen Stromflusses durch eine Elektrolysezelle addiert sich der Spannungsabfall am inneren Widerstand der Zelle $i \cdot R_i$ zur Zersetzungsspannung E_z , die Klemmenspannung E_{KI} steigt mit wachsendem Strom:

$$E_{\text{KI}} = E_z + iR_i \quad (1-9)$$

1.4. Faradaysche Gesetze — Coulometer

Ordnet man — wie in den Vorabschnitten dargelegt — jedem Ion die elektrische Ladung $\pm z \cdot e_0$ zu und bedenkt, daß der Elektronenfluß i_z im äußeren Stromkreis gleich dem Ionenfluß i_i positiver und negativer Ionen ist, so muß die an einer Elektrode umgesetzte Masse m eines Stoffes proportional zur zwischen Ionenleiter und Elektronenleiter ausgetauschten Ladungsmenge $Q = i \cdot t$ (Ladungsmenge = Strom \cdot Zeit in A s) sein:

$$m = \text{const } Q = \text{const } i \cdot t \quad (1-10)$$

Werden beim Ladungsantausch an einer Elektrode so viele einwertige Ionen abgeschieden, daß sich als abgeschiedene Stoffmenge gerade 1 mol ergibt, so beträgt die hierfür notwendige Ladungsmenge $Q = N_A \cdot e_0 = 96494 \text{ A s}$. Für die Abscheidung von 1 mol z -fach geladener Teilchen werden dementsprechend $z \cdot 96494 \text{ A s}$ benötigt. Mit der molaren Masse M des Silbers von $107,88 \text{ g/mol}$ errechnet man damit unter Berücksichtigung von $z = 1$ für die von 1 A s abgeschiedene Silbermenge (= elektrochemisches Äquivalent des Silbers):

$$\frac{M}{z \cdot 96494} = \frac{107,88}{96494} = 1,118 \text{ mg A}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1-11)$$

*) Die Leistung N der Zelle ist $E_{\text{KI}} \cdot i$; setzt man $iR_i = zE_0$, so wird $E_{\text{KI}} \cdot i = (1-z)E_0 \cdot i = N(z)$; $\frac{dN}{dz} = 0$ für $z = \frac{1}{2}$ ergibt als Bedingung $iR_i = iR_a = \frac{1}{2} E_0$.

**) Avogadro-Konstante $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ A s}$.

VERIFICATION OF TRANSLATION

**RE: German Patent No. DE 196 22 693 C1, Title
and a Selected Portion of the Specification, i.e.,
Column 1, Lines 1-17 only.**

I, Frank C. Farnham, c/o Frank C. Farnham Company, Inc., 210 W. Front St., Suite 5, Media, PA 19063-3101, am the translator of German Patent No. DE 196 22 693 C1, title and selected portion of the specification, namely, column 1, lines 1-17 only, and I state that said translation is a true translation to the best of my knowledge and belief.

Translator:

Frank C. Farnham

Dated:

November 20, 2008

TRANSLATION (11610-16):

DE 196'22 693 C1 -- Title and first 17 lines of column 1 of the specification.

(54) Title:

METHOD FOR DETERMINING THE PROTECTIVE POTENTIAL
IN ELECTROLYSIS PLANTS

Specification, Column 1, Lines 1-17:

The invention concerns a method for determining the protective potential in electrolysis plants with at least one cell block comprising one or more individual cells.

To prevent damaging electrochemical processes from occurring on the surfaces of the cell electrodes in electrolysis plants during a shutdown, a voltage, the so-called polarization voltage, is applied to the end plates of the cell block or blocks, which consist of several individual cells connected in series. On the one hand, this voltage must be sufficiently high to prevent the undesired, i.e., damaging, processes from occurring on the surfaces of the cell electrodes, while on the other hand, the electrolysis, i.e., the gas production, must not quite yet occur.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 196 22 693 C 1

⑤① Int. Cl.⁶:
C 25 B 15/02
G 01 R 19/165

②① Aktenzeichen: 196 22 693.7-45
②② Anmeldetag: 5. 6. 96
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 28. 5. 97

DE 196 22 693 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

⑦② Erfinder:
Uschner, Bernd, 80538 München, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
NICHTS ERMITTELT

⑥④ Verfahren zur Erhaltung des Schutzpotentials bei Elektrolyseanlagen

⑤⑦ Verfahren zur Erhaltung des Schutzpotentials bei Elektrolyseanlagen, wobei die Elektrolyseanlage wenigstens einen Zellenblock, bestehend aus einer oder mehreren Einzelzellen, umfaßt. Hierbei wird

- a) jede der Zellen von einem definierten Stromimpuls durchflossen, wobei der Stromimpuls hinsichtlich seiner Stärke und Dauer so begrenzt wird, daß gerade keine Elektrolyse in dieser Zelle stattfindet,
- b) nach Beendigung des Durchfließens der Zelle mit dem definierten Stromimpuls erfolgt eine bzw. mehrere Spannungsmessungen in dieser Zelle, und
- c) nach der Unterschreitung einer definierten Mindestspannung in der Zelle wird das Durchfließen dieser Zelle mit dem definierten Stromimpuls wiederholt,
- d) wobei für den Fall, daß ein Zellenblock aus mehreren Einzelzellen besteht, die Stromgaben und Spannungsmessungen dieser Einzelzellen synchronisiert werden.

DE 196 22 693 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhaltung des Schutzpotentials bei Elektrolyseanlagen, wobei die Elektrolyseanlage wenigstens einen Zellenblock, bestehend aus einer oder mehreren Einzelzellen, umfaßt.

Um bei abgeschalteten Elektrolyseanlagen schädigende elektrochemische Prozesse an den Oberflächen der Zellenelektroden zu vermeiden, wird an den Endplatten des bzw. der Zellenblöcke — diese bestehen aus mehreren hintereinander geschalteten Einzelzellen — eine Spannung, die sog. Polarisationsspannung, angelegt. Diese Spannung muß einerseits ausreichend hoch sein, um die unerwünschten, da schädigenden Prozesse an den Oberflächen der Zellenelektroden zu verhindern, andererseits soll jedoch die Elektrolyse, also die Gasproduktion, (gerade) noch nicht stattfinden.

Durch unterschiedliche Nebenstrompfade im Elektrolyseblock, insbesondere durch die Laugenkanäle, kommt es jedoch zu einer ungleichmäßigen Aufteilung der angelegten Polarisationsspannung auf die einzelnen Zellen. Dies führt dazu, daß zur Sicherstellung einer ausreichend hohen Polarisationsspannung in jeder Einzelzelle, die angelegte Spannung höher sein muß als ein entsprechendes Vielfaches der für eine Einzelzelle erforderlichen Polarisationsspannung.

Dadurch wird jedoch ein unerwünschter Nebeneffekt erreicht, da einige der Zellen bereits in den Elektrolysebetrieb übergehen, während gleichzeitig einige Zellen unter Umständen nicht mit einem ausreichenden Polarisationspotential versorgt werden. Es kann daher im Stand-by-Zustand bereits zu einer unerwünschten Gasproduktion und zu Energieverlusten kommen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erhaltung des Schutzpotentials bei Elektrolyseanlagen anzugeben, daß die angeführten Nachteile vermieden.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß

- a) jede der Zellen von einem definierten Stromimpuls durchflossen wird, wobei der Stromimpuls hinsichtlich seiner Stärke und Dauer so begrenzt wird, daß gerade keine Elektrolyse in dieser Zelle stattfindet,
- b) nach Beendigung des Durchfließens der Zelle mit dem definierten Stromimpuls eine oder mehrere Spannungsmessungen in dieser Zelle erfolgen, und
- c) nach der Unterschreitung einer definierten Mindestspannung in der Zelle das Durchfließen dieser Zelle mit dem definierten Stromimpuls wiederholt wird,
- d) wobei für den Fall, daß ein Zellenblock aus mehreren Einzelzellen besteht, die Stromgaben und Spannungsmessungen dieser Einzelzellen synchronisiert werden.

Die Erfindung nutzt zwei Eigenschaften der Elektrolysezelle. Diese sind zum einen die Nichtlinearität der Strom/Spannungskennlinie und zum anderen der Speichereffekt der Elektrolysezelle.

Unterhalb einer Spannungsschwelle von ca. 1,2 Volt ist die Elektrolysezelle hochohmig. Es wirken nur die Ableitwiderstände der Laugenkanäle. Oberhalb dieser Spannungsschwelle finden elektrochemische Prozesse in der Zelle statt und der Innenwiderstand der Zelle nimmt ab. Ein weiteres Ansteigen der Spannung bewirkt eine Elektrolyse und damit verbunden eine Gas-

produktion. Der differentielle Widerstand wird dabei sehr klein. Die in der Zelle durch die Elektrolyse produzierte Gasmenge wächst etwa proportional zu dem in die Zelle geleiteten Strom.

Elektrolysezellen verhalten sich ähnlich wie elektrische Akkumulatoren. Wird eine Elektrolysezelle von ihrer Spannungsquelle getrennt, kann an ihren Anschlußklemmen dennoch eine Spannung gemessen werden.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Erhaltung des Schutzpotentials bei Elektrolyseanlagen wird jede der Elektrolysezellen für sich von einem definierten Stromimpuls durchflossen. Hierbei ist der Stromimpuls hinsichtlich seiner Stärke und Dauer so zu begrenzen, daß gerade noch keine Elektrolyse in der Zelle stattfindet. Die Spannung an der Elektrolysezelle stellt sich hierbei durch den charakteristischen nichtlinearen Innenwiderstand der Elektrolysezelle automatisch ein.

Gemäß der Erfindung erfolgt die Spannungsmessung an der Elektrolysezelle zeitlich versetzt zu der Stromgabe. Diese Verfahrensweise ist aufgrund des erwähnten Speichereffekts der Elektrolysezelle möglich. Durch die zeitliche Trennung von Stromgabe und Spannungsmessung ist das Meßergebnis von möglichen Störungen und damit auch mit den daraus resultierenden Meßfehlern befreit.

Sobald bei der Spannungsmessung an der Elektrolysezelle festgestellt wird, daß eine definierte Mindestspannung in der Elektrolysezelle unterschritten ist, erfolgt eine erneute Stromgabe, also ein erneutes Durchfließen der Elektrolysezelle mit einem definierten Stromimpuls. Führt die erste Spannungsmessung hingegen zu dem Ergebnis, daß die definierte Mindestspannung in der Elektrolysezelle noch nicht unterschritten ist, so wird die Spannungsmessung, gegebenenfalls mehrmals, wiederholt.

Mittels dieser Verfahrensweise wird ein Regelvorgang bewirkt. Es wird erreicht, daß nur dann Strom in die Elektrolysezelle geleitet wird, wenn die Elektrolysezellenspannung die definierte Mindestspannung unterschreitet. Der dann notwendige Stromimpuls bewirkt eine Regeneration der Elektrolysezelle, d. h., es kommt zu einem Ansteigen der Elektrolysezellenspannung, ohne daß jedoch bereits eine Gasproduktion einsetzt. Im zeitlichen Mittel wird so exakt die Energiemenge, die für die Kompensation der inneren Elektrolysezellenverlust notwendig ist, in die Elektrolysezelle geführt.

Für den Fall, daß ein Zellenblock aus mehreren Einzelzellen besteht, werden die Stromgaben und Spannungsmessungen dieser Einzelzellen synchronisiert. Diese Synchronisation ist notwendig, da die in die Zellen eingespeisten Stromimpulse aufgrund unterschiedlichster Strompfade auch Spannungsabfälle an den Nachbarzellen bewirken können.

Dies würde bedeuten, daß im Moment der Stromgabe gleichzeitig an benachbarten Zellen stattfindende Spannungsmessungen zu fehlerhaften Ergebnissen führen könnten. Das Auftreten derartiger fehlerhafter Ergebnisse wird durch die Synchronisation der Stromgaben und Spannungsmessungen verhindert.

Das erfindungsgemäße Verfahren weiterbildend wird vorgeschlagen, daß die Synchronisierung der Stromgaben und Spannungsmessungen mittels einer elektronischen Kontrolleinrichtung erfolgt.

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Erhaltung des Schutzpotentials bei Elektrolyseanlagen werden mehrere Zellen, vorzugsweise 2 bis 4 Zellen, zu einem sog. Zellenpaket

zusammengefaßt und von einem definierten Stromimpuls durchflossen.

Mit dieser Verfahrensweise läßt sich der benötigte (elektronische) Aufwand zwar verringern, jedoch nimmt die Regelpräzision ab.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Erhaltung des Schutzpotentials bei Elektrolyseanlagen ist dadurch gekennzeichnet, daß die Zeitabstände zwischen zwei Spannungsmessungen zwischen 2 und 20 sec, vorzugsweise zwischen 5 und 15 sec, betragen.

Die Wahl dieser Zeitabstände zwischen zwei Spannungsmessungen gewährleistet, daß die einzuhaltende (Polarisations)Spannung in der einzelnen Elektrolysezelle nicht unter die festgelegte Mindestspannung fällt. Prinzipiell ist es so, daß je kürzer die Intervalle zwischen Stromgabe und Spannungsmessung gewählt werden, desto genauer kann die Zellenspannung eingehalten und somit umso sicherer die unerwünschte Elektrolyse ausgeschlossen werden. Die Größe einer Elektrolysezelle bestimmt u. a. ihr elektrisches Verhalten hinsichtlich des Speichereffekts. Die o.g. Zeitintervalle machen insbesondere bei gängigen Elektrolysezellengrößen Sinn.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erhaltung des Schutzpotentials bei Elektrolyseanlagen ermöglicht die Sicherstellung eines ausreichenden Schutzpotentials in jeder der Elektrolysezellen. Gleichzeitig wird gewährleistet, daß in der abgeschalteten Elektrolyseanlage eine Gasproduktion unterbleibt. Dies geschieht durch eine präzise Kompensation der Energieverluste, so daß eine höchstmögliche Effizienz realisiert werden kann.

Die Meßwerte der Zellenspannungen können z. B. über einen Datenbus, der gleichzeitig der Synchronisierung der Stromgaben und Spannungsmessungen dienen kann, auf eine Anzeige- und Datenerfassungseinrichtung übertragen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhaltung des Schutzpotentials bei Elektrolyseanlagen, wobei die Elektrolyseanlage wenigstens einen Zellenblock, bestehend aus einer oder mehreren Einzelzellen, umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) jede der Zellen von einem definierten Stromimpuls durchflossen wird, wobei der Stromimpuls hinsichtlich seiner Stärke und Dauer so begrenzt wird, daß gerade keine Elektrolyse in dieser Zelle stattfindet,
- b) nach Beendigung des Durchfließens der Zelle mit dem definierten Stromimpuls eine oder mehrere Spannungsmessungen in dieser Zelle erfolgen, und
- c) nach der Unterschreitung einer definierten Mindestspannung in der Zelle das Durchfließen dieser Zelle mit dem definierten Stromimpuls wiederholt wird,
- d) wobei für den Fall, daß ein Zellenblock aus mehreren Einzelzellen besteht, die Stromgaben und Spannungsmessungen dieser Einzelzellen synchronisiert werden.

2. Verfahren zur Erhaltung des Schutzpotentials bei Elektrolyseanlagen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Synchronisierung der Stromgaben und Spannungsmessungen mittels einer elektronischen Kontrolleinrichtung erfolgt.

3. Verfahren zur Erhaltung des Schutzpotentials bei Elektrolyseanlagen nach Anspruch 1 oder 2, da-

durch gekennzeichnet, daß 2 bis 4 Zellen, zu einem sog. Zellenpaket zusammengefaßt und von einem definierten Stromimpuls durchflossen werden.

4. Verfahren zur Erhaltung des Schutzpotentials bei Elektrolyseanlagen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeitabstände zwischen zwei Spannungsmessungen zwischen 2 und 20 sec, vorzugsweise zwischen 5 und 15 sec, betragen.

- Leerseite -